

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction.)

2 482 128

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 10103

(54) Nouveaux tensio-actifs non ioniques, leur procédé de préparation et composition les contenant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.⁸). C 11 D 1/88.

(22) Date de dépôt..... 6 mai 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 46 du 13-11-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Guy Vanlerberghe et Henri Sebag.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga,
8, av. Percier, 75008 Paris.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention a pour objet de nouveaux tensio-actifs non ioniques, leur procédé de préparation et les compositions les contenant.

5 Une des grandes préoccupations, au cours de ces dernières années, des laboratoires préparant des compositions destinées au soin et au traitement de la peau et des cheveux, est de trouver des agents tensio-actifs utilisables comme produits de base, comme véhicules de produits actifs, comme excipients ou comme additifs, qui soient parfaitement bien tolérés par l'homme.

10 La demanderesse a, pour sa part déjà proposé un certain nombre de produits tensio-actifs, notamment des tensio-actifs non ioniques, présentant déjà des progrès par rapport aux produits existants.

Elle a décrit en particulier dans sa demande de brevet français N°2.401.187, la préparation de nouveaux oligomères séquencés
15 tensio-actifs, constitués d'une succession de motifs lipophiles et d'une succession de motifs hydrophiles qui constituaient déjà un progrès sensible par rapport à l'état de la technique, notamment en ce qui concerne l'agressivité. Ces composés présentent également des propriétés de surface et de solubilité satisfaisantes pour les applications visées.

20 La demanderesse s'est rendue compte toutefois que, pour la mise au point de formules différentes, les propriétés obtenues avec ce type de composés étaient parfois nettement insuffisantes et plus précisément pour ce qui concerne le comportement dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique.

25 On entend par comportement dans l'eau, la solubilité ou la facilité de dispersion dans ce milieu ou encore la formation de phases mésomorphes lyotropes plus homogènes et plus favorables à la préparation d'émulsions huile dans l'eau ou eau dans l'huile, ou de membranes lipidiques susceptibles de véhiculer des substances actives.

30 En particulier, pour certaines compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, il est souvent très appréciable de pouvoir diminuer le taux de composés alcooliques de la formule en augmentant la solubilité dans l'eau des composés.

35 La demanderesse a découvert maintenant de nouveaux composés tensio-actifs présentant justement de ces points de vue des propriétés améliorées par rapport aux produits décrits précédemment.

Les composés selon l'invention sont en effet plus facilement dispersibles dans l'eau ou plus complètement solubles, et présentent généralement de meilleures propriétés émulsionnantes.

40 Ils permettent par ailleurs, beaucoup plus facilement

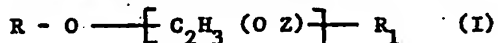
la formation de membranes lipidiques, appropriées pour le transport de molécules actives. Pour des produits solubles en solutions hydroalcooliques, le degré alcoolique peut sensiblement être abaissé grâce à l'utilisation des composés selon l'invention.

5 Les composés selon l'invention comportent une partie lipophile constituée de deux chaînes grasses, reliée à une partie hydrophile comportant des groupements éther et hydroxyle et éventuellement thioéther et/ou sulfoxyde. La demanderesse a constaté qu'en séparant et en purifiant la partie lipophile constituée par les deux chaînes grasses, on obtenait des
10 produits présentant des propriétés améliorées telles que celles indiquées ci-dessus et notamment en ce qui concerne la pureté et la solubilité, sans perte au niveau de l'activité de surface ni au niveau des propriétés biologiques par rapport à des composés du même type dont la partie lipophile comporte des chaînes grasses en nombres variables, ces nombres étant répartis
15 statistiquement autour d'une valeur moyenne comprise entre 2 et 10.

La présente invention a donc pour objet de nouveaux tensio-actifs polyéthers polyhydroxylés à deux chaînes hydrocarbonées. Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de préparation de ces composés. L'invention concerne également les compositions cosmétiques
20 ou pharmaceutiques destinées au soin et au traitement du corps ou de la chevelure contenant de tels composés tensio-actifs.

D'autres objets de l'invention ressortiront à la lumière de la description et des exemples qui suivent.

Les composés tensio-actifs selon l'invention sont essentiellement caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule I.



dans laquelle R désigne un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé comportant 4 à 20 atomes de carbone ;

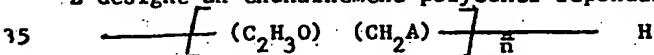
R₁ désigne (1) un radical alcoyle de préférence linéaire,

30 (2) un radical alcoxyméthyle linéaire ou ramifié

(3) un radical alcényloxyméthyle,

les parties alcoyle ou alcényle de ces radicaux comportent de 4 à 20 atomes de carbone ;

Z désigne un enchaînement polyéther répondant à la formule

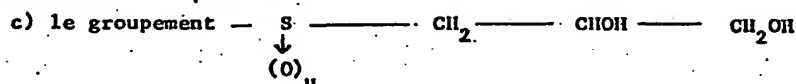


dans laquelle n désigne une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et A désigne

a) le groupement OH,

b) le groupement $\begin{array}{c} S \\ | \\ (O)_u \end{array} - CH_2 - CH_2OH$

dans lequel u désigne 0 ou 1



dans lequel u désigne 0 ou 1.

5

Les radicaux R₁ et R doivent comporter au total un nombre d'atome de carbone compris entre 12 et 38 et de préférence entre 12 et 32.

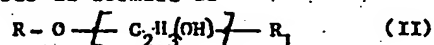
R désigne de préférence un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié et en particulier choisi parmi les groupements butyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécyle, éthyl-2-hexyle, hexyl-2-décyle etc.

10

R₁ désigne de préférence un radical choisi parmi les groupements hexyle, octyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécyle, les radicaux alcoxyméthyle dérivés des groupements précédents ou encore les radicaux éthyl-2 hexyloxyméthyle, hexyl-2 décyloxyméthyle ou octyl-2 dodécyloxyméthyl.

15

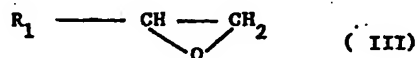
Les composés de formule I sont préparés suivant un procédé en trois étapes. On prépare tout d'abord dans une première étape les composés de formule II



20

dans laquelle R et R₁ ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus en faisant réagir un alcool de formule ROH dans laquelle R a la même signification que celle indiquée ci-dessus avec un composé de formule,

25



dans laquelle le groupement R₁ a la même signification que celle indiquée ci-dessus. Cette réaction est réalisée en présence d'un catalyseur acide au sens de Lewis tels que le trifluorure de bore, le chlorure stannique ou le pentachlorure d'antimoine, dans les proportions de 0,2 à 5% en poids par rapport à la masse réactionnelle et à une température comprise entre 20 et 120°C et de préférence entre 50 et 100°C. Elle peut également être réalisée en présence d'un catalyseur alcalin tel que le sodium ou le potassium, le méthylate, éthylate ou tertibutylate de sodium ou de potassium, dans des proportions de 0,2 à 15% par rapport à la masse réactionnelle et de préférence de 0,5 à 10%, à une température comprise entre 100 et 180°C et de préférence entre 100 et 150°C.

30

35

On opère avec des proportions stoechiométriques d'alcool ROH et de composé époxyde ou de préférence en présence d'un excès de l'un des deux réactifs. Quand l'alcool est utilisé en excès, l'alcool qui n'a

pas réagi est éliminé par distillation. Dans le cas inverse où l'époxyde est en excès, il réagit complètement en donnant des composés alcools à plusieurs chaînes lipophiles.

Il est éventuellement possible d'utiliser un hydrocarbure aliphatique ou aromatique comme solvant bien que généralement cela ne soit pas nécessaire. Dans tous les cas, les composés de formule (II) sont purifiés par distillation classique sous pression réduite ou par distillation moléculaire.

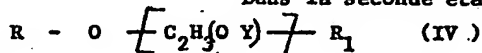
Selon le sens d'ouverture du groupement époxyde on obtient deux structures possibles pour les composés de formule (II)



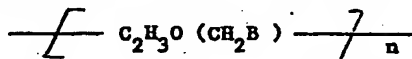
(IIA)

(IIB)

Dans la seconde étape les composés de formule (IV)



dans laquelle R et R₁ ont les significations indiquées ci-dessus et Y désigne un enchaînement polyéther de formule



dans laquelle B désigne un atome d'halogène ou un groupement tertio-butoxy, n ayant la même signification que ci-dessus, sont obtenus en procédant à une polyaddition d'épichlorhydrine ou de tertio-butyl glycidyléther avec un alcool gras à deux chaînes lipophiles de formule II, ces composés intermédiaires étant transformés suivant des procédés connus en eux-mêmes pour obtenir les composés de formule (I).

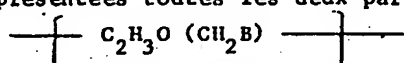
Plus particulièrement on prépare les composés de formule (IV) en faisant réagir des alcools à deux chaînes lipophiles de formule (II) avec n molécules d'épichlorhydrine, d'épibromhydrine ou de tertio-butyl glycidyléther en présence d'un catalyseur acide et éventuellement d'un solvant. Les catalyseurs acides sont choisis de préférence parmi les acides au sens de Lewis, tels que le trifluorure de bore, le chlorure stannique ou le pentachlorure d'antimoine, dans des proportions de 0,2 à 5% en poids par rapport à la masse réactionnelle et à une température comprise entre 20 et 120°C, et de préférence entre 50 et 100°C.

Les solvants lorsqu'ils sont utilisés, sont choisis plus particulièrement parmi les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène ou le xylène ou les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane ou l'heptane. De préférence, la préparation des composés de formule (IV) se déroule en l'absence de solvant.

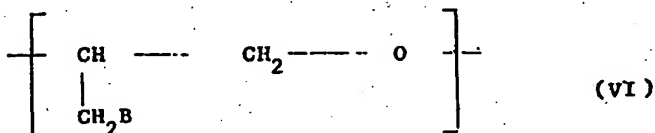
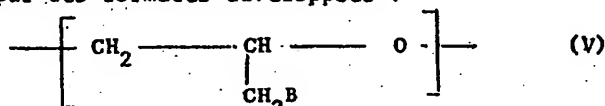
Il est possible dans le cas de l'utilisation du tertio-butyl glycidyléther, de procéder à la polyaddition en présence d'un catalyseur alcalin tel que par exemple les méthylate, éthylate ou tertio-butylate de sodium ou de potassium à une température de 120 à 180°C.

Les n molécules d'épihalohydrine ou de tertio-butyl glycidyléther donnent lieu à la formation de mélanges de composés comportant un nombre de motifs halogénés ou tertio butoxy inférieur, égal ou supérieur à la valeur n , celle-ci représentant une valeur statistique moyenne en nombre.

Au cours de cette réaction, selon le sens d'ouverture du groupement époxyde on peut obtenir deux structures pour le motif halogéné représentées toutes les deux par la formule globale :



et par les formules développées :



Bien que la proportion de motifs ayant la structure (V) soit la plus probable, il peut exister une certaine quantité de motifs de structure VI.

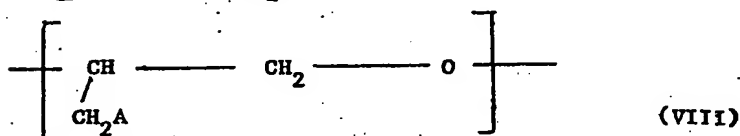
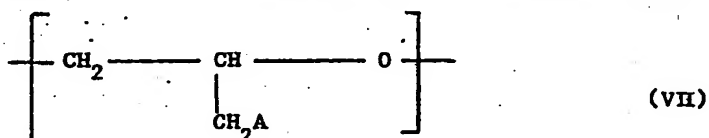
Selon la troisième étape, la préparation des composés de formule I à partir des composés de formule (IV) est effectuée lorsque A désigne le groupement OH;

(1) soit par chauffage des composés halogénés en présence d'acétate de sodium ou de potassium dans un solvant du type glycol ou éther de glycol, tels que par exemple l'éthylène, le propylène ou le butylène glycol, le diéthylène ou le dipropylène glycol, ou le butyléther du diéthylène glycol à une température de 180°C à 190°C pendant 3 à 6 heures, puis après filtration des sels minéraux et élimination des solvants sous pression réduite, par saponification en présence de soude ou de potasse concentrée ou par alcoololyse dans le méthanol ou l'éthanol absolu en présence de méthylate ou d'éthylate de sodium ou de potassium,

(2) soit par chauffage des dérivés polytertio butoxy en présence d'acide fort comme des acides sulfo carboxyliques, l'acide sulfurique ou paratoluène sulfonique à 80-110°C.

Les composés de l'invention dans lesquels le groupement A désigne (b) ou (c) sont obtenus par réaction du thioéthanol ou du thioglycérol avec les composés polyhalogénés en présence de soude ou de potasse, de solvants tels que l'éthanol, l'isopropanol, le propanol, le butanol, l'éthylène, le propylène ou le butylène glycol, le monométhyl, éthyl ou butyléther de l'éthylèneglycol et éventuellement l'eau. Les composés polythioéther polyhydroxylés peuvent ensuite être oxydés avec de l'eau oxygénée à une température de 25 à 50°C en présence éventuellement d'acide acétique ou lactique.

Il résulte des deux types de structure (V) et (VI) les deux formules développées pour les motifs de formule (I)



La présence simultanée de deux types de structure n'est en rien préjudiciable quant aux propriétés des produits selon l'invention.

Les composés de formule (I) selon l'invention se présentent généralement sous la forme d'huile, de pâte ou de cire. Ces composés seront, suivant le nombre d'atomes de carbone de R et R1 et selon le nombre de motifs moyens \bar{n} , plutôt lipophiles, dispersibles dans l'eau ou complètement solubles. Ainsi, moins le nombre d'atomes de carbone est grand et plus \bar{n} est élevé, plus les produits seront hydrophiles.

L'hydrophilie et la solubilité dans l'eau des composés selon l'invention peuvent être augmentées soit en éliminant par distillation moléculaire les termes les plus lipophiles, soit en faisant réagir de l'oxyde d'éthylène ou du glycidol avec les groupements hydroxyles, cette réaction pouvant être réalisée dans les conditions habituelles en présence de catalyseurs acide ou alcalin et éventuellement de solvants.

Les composés selon l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange, en solution ou dispersion aqueuse ou hydroalcoolique, sous forme d'émulsion eau dans l'huile ou huile dans l'eau, sous forme de cire ou en aérosol, dans les proportions de 0,05 à 80% et de préférence de 0,5 à 50% par rapport au poids total de la composition.

On entend par solution hydroalcoolique, des solutions

d'eau et d'un alcool inférieur qui peut être de l'éthanol, un glycol ou un éther de glycol.

Les composés selon l'invention peuvent notamment être introduits comme agent tensio-actif de base ou comme additif dans des compositions cosmétiques ou pharmaceutiques qui peuvent se présenter sous forme de solution ou de dispersion aqueuse ou hydroalcoolique, de crème, de lait, de compact de sticks ou conditionnés sous forme d'aérosols.

Ils peuvent être utilisés comme agent nettoyant pour la peau ou pour la chevelure, comme mouillant, émulsionnant, dispersant, solubilisant, surgraissant, émollient, comme excipient doux et inerte ou comme lipides susceptibles de véhiculer des substances actives.

A titre d'exemple de compositions cosmétiques, on peut citer notamment des shampooings, des rinses, des lotions de mise en plis, des produits pour brushing, des compositions de permanentes ou de colorations, des fonds de teints, des lotions démaquillantes pour les yeux, des laits démaquillants, des laits corporels, des bases de maquillage, des compositions anti-solaires, des crèmes antitranspirantes ou déodorantes, etc...

Dans le cas où les composés selon l'invention sont utilisés dans la préparation de vésicules lipidiques, ils peuvent être ou non associés en vue de modifier la perméabilité de ces vésicules à des alcools ou des diols à longue chaîne, à des stérols comme le cholestérol ou du sitostérol et éventuellement bien que souvent cela ne soit pas nécessaire à des substances chargées positivement ou négativement, comme par exemple, le dicétyl phosphate de sodium ou le chlorure ou bromure de diéthyl dioctadécyl ammonium.

Le fait que l'on puisse réaliser des vésicules lipidiques entièrement non ioniques représente une grande originalité des composés de l'invention.

Les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques contenant un ou plusieurs produits selon l'invention peuvent contenir en outre d'autres constituants tels que des agents de surface non ioniques, anioniques cationiques ou amphotères bien connus de l'état de la technique, des huiles animales, minérales ou végétales, des résines anioniques, cationiques non ioniques ou amphotères habituellement utilisées en cosmétique, des filtres solaires, des épaississants, des opacifiants, des conservateurs, des parfums, des colorants, des solvants alcooliques inférieurs, des agents de modification du pH, des sels minéraux, des substances actives pouvant avoir une action au niveau du traitement, du soin ou de la protection de la peau ou des cheveux.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE PREPARATION DES COMPOSES

Préparation du composé de l'exemple 2A

- 5 a) Préparation du composé représenté par la formule
- $$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_3 - \text{OH} \text{ --- } \text{CH}_2 \text{ --- } \text{O} \text{ --- } \text{C}_{12}\text{H}_{25} \text{ (exemple 2 du tableau 1)}$$
- A 558g de dodécanol-1 (3 moles) vendu sous le nom d'Alfol 12, on ajoute 17g de liqueur méthanolique de méthylate de sodium à 6 meq/g. Le méthanol est éliminé par chauffage à 120°C sous pression réduite. On ajoute ensuite en
- 10 1h30 à 150°C, sous atmosphère d'azote, 242g de dodécyl glycidyl éther (1 mole)
- Après 4 heures de chauffage le taux de réaction, déterminé par dosage des groupements époxyde restants, est pratiquement quantitatif. La masse réactionnelle est lavée avec 3 fois 800 ml d'eau à 90°C. On ajoute 170 ml
- 15 d'isopropanol pour faciliter la décantation. La phase organique est ensuite chauffée sous pression réduite. Après élimination du dodécanol en excès, le composé alcool à deux chaînes lipophiles est distillé par distillation moléculaire à 160°C sous une pression de 10^{-3} mm de mercure.

Il se présente sous la forme d'une cire blanche de point de fusion 40-41°C.

- 20 b) Préparation du mélange de composés répondant à la formule
- $$\text{R} - \text{O} \text{ --- } \left[\text{C}_2\text{H}_3\text{O} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O} (\text{CH}_2\text{OH}) \right]_n \text{ --- } \text{R}_1 \text{ (exemple 2A des tableaux 3 et 4)}$$

R désigne $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

R_1 désigne $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{O} - \text{CH}_2$.

- 25 n désigne une valeur statistique égale à 5.

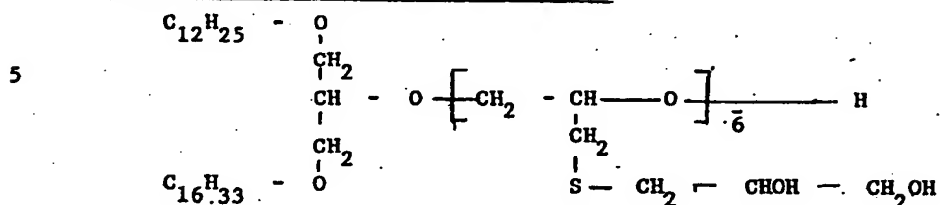
A 107g de composé préparé précédemment (0,25mole) on ajoute 0,7g d'éthérate de BF_3 puis, goutte à goutte, à 70°C. en 2 heures, 115,5g d'épichlorhydrine (1,25 mole).

- 30 Le chauffage est maintenu encore pendant une heure après l'addition. Le dérivé polyhalogéné est ensuite lavé 3 fois avec 250ml d'eau bouillante, puis déshydraté.

- 35 Le produit obtenu est ensuite repris avec 190g de dipropylène glycol et 106g d'acétate de potassium (1,07mole) et chauffé à 185°C sous atmosphère d'azote pendant 6 heures. Après filtration du chlorure de potassium et distillation du solvant, le produit est saponifié en présence d'un excès de soude à 40% et lavé 3 fois avec 200ml d'eau bouillante en présence de butanol primaire pour faciliter la séparation de la phase organique. Après distillation des solvants sous pression réduite, on obtient un produit qui se présente sous la forme d'une huile brune soluble dans
- 40 l'huile de vaseline (H.V.) et dispersible dans l'eau.

Le point de trouble mesuré à une concentration de matière active de 5% dans du butyl diglycol(BDG) à 25% dans l'eau est de 82°C.

Préparation du composé de l'exemple 5A



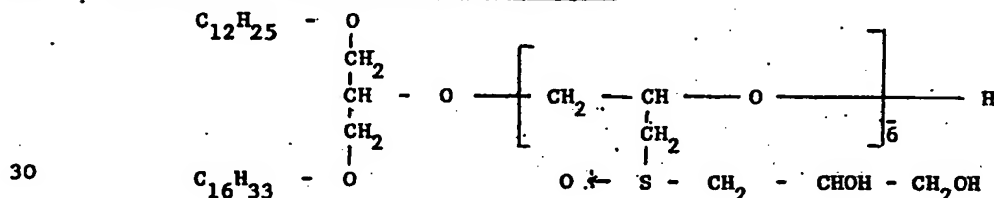
A 48,4g (0,1 mole) de composé intermédiaire 5 fondu, obtenu selon le procédé décrit dans le tableau I, on ajoute 0,54 ml de SnCl_4 . On chauffe à 100°C, puis on ajoute goutte à goutte, 57,5g d'épichlorhydrine(0,6mole). On maintient à 100°C pendant encore 1h30 après la fin de l'addition. La réaction est alors pratiquement complète.

A 101g de produit polychloré ainsi obtenu (580meq en chlore) on ajoute 100g de cellosolve et 63g de thioglycérol (0,58mole). On chauffe la masse réactionnelle à 100°C puis on ajoute, goutte à goutte 58g de soude à 40% (0,58mole).

Après 3 heures de chauffage à 100-105°C, on ajoute 230g de n-butanol-1 et lave la masse réactionnelle 2 fois avec environ 500ml d'eau bouillante. La phase organique est ensuite chauffée sous pression réduite pour éliminer les solvants.

On obtient ainsi une pâte ambrée, dispersible dans l'eau. Le point de trouble mesuré à 5% de matières actives dans du B.D.G. à 25% dans l'eau est supérieur à 100°C.

25 Préparation du composé de l'exemple 5B

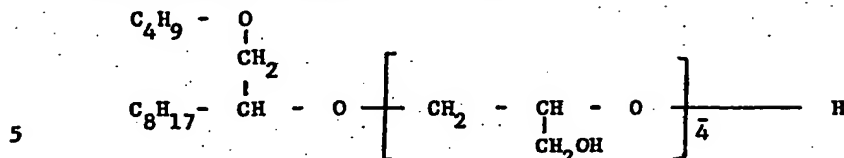


A 50 g (171meq en groupement thioéther) de produit décrit selon l'exemple N°5A dissous dans 50ml de méthanol, on ajoute, goutte à goutte, 12,2ml d'eau oxygénée à 158,6 volumes.

35 On maintient la température entre 30 et 45°C pendant 1h30 après la fin de l'addition.

Après 24h à température ambiante, on ajoute 200mg de SO_3Na_2 pour détruire l'eau oxygénée qui n'a pas réagi, puis on distille sous pression réduite le méthanol et l'eau.

40 Le produit ainsi obtenu est une pâte translucide, soluble dans l'eau.

Préparation du composé de l'exemple 6A

A 34,5 g (0,15m) de composé intermédiaire préparé selon le procédé décrit pour l'exemple 2, on ajoute 3ml d'une solution de méthylate de sodium dans le méthanol à 6meq/g (18meq).

- 10 Le méthanol est distillé sous pression réduite puis on porte la température à 155°C. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 78g (0,6mole) de tertibutylglycidyl éther. Après la fin de l'addition, on laisse encore 3/4d'heure à 160°C puis on lave le produit obtenu 3 fois avec son poids d'eau en présence d'HCl dilué. On deshydrate par chauffage, sous pression réduite. On ajoute
- 15 ensuite 1g d'acide sulfoacétique et on chauffe à 100° - 110°C pendant 2h30. On note un dégagement gazeux d'isobutylène.

Le produit obtenu est mis en solution dans 70g de butanol-1 puis lavé 2 fois avec 150ml d'eau bouillante.

- Après deshydratation, par chauffage sous pression réduite, on obtient un
- 20 liquide brun, soluble dans l'eau.

La solution aqueuse obtenue à 5% de matières actives est limpide et visqueuse.

Le point de trouble mesuré à 0,5% dans l'eau déminéralisée est de 70°C.

On prépare de la même façon que dans les exemples de préparation indiqués ci-dessus les composés signalés dans les tableaux qui suivent dont les caractéristiques sont représentées dans les tableaux 1 à 4.

5 Les tableaux 1 et 2 ont pour objet la préparation de composés répondant à la formule II. Dans ces tableaux figurent la nature, le poids et la quantité molaire de l'alcool et du composé de formule III utilisés, la nature du catalyseur et sa quantité, la température de réaction et les caractéristiques du produit répondant à la formule générale II ainsi obtenu ..

10 Le tableau 3 a pour objet la préparation des composés répondant à la formule I en passant par l'intermédiaire du composé de formule IV. Ce tableau définit la nature, le poids et la quantité molaire du composé II et de l'époxyde utilisés, la valeur moyenne \bar{n} du nombre de motifs halogéné ou tertio-butoxy, la nature du catalyseur, la quantité utilisée et la température de réaction, le catalyseur d'hydrolyse dans le cas de groupements tertio-butoxy, le solvant et le type de traitement (alcoololyse ou saponification pour les dérivés polyhalogénés.

20 Le tableau 4 regroupe les propriétés physiques des composés de formule (I) obtenus selon l'un des procédés décrits dans les exemples de préparation des composés 2A, 5A ou 6A.

Dans ces tableaux, les abréviations et signes ont les significations suivantes :

MeONa désigne le méthylate de sodium en solution méthanolique à 6meq/g;
 25 iso C₈H₁₇ désigne un groupement éthyl-2 hexyle;
 iso C₁₆H₃₃ désigne un groupement hexyl-2 décyle;
 épi désigne l'épichlorhydrine;
 S désigne soluble;
 I désigne insoluble;
 30 D désigne dispersible;
 L désigne louche.
 * point de trouble à 5% dans le butyl diglycol à 25% dans l'eau,
 ** point de trouble à 0,5% dans l'eau,
 S * désigne soluble après élimination des composés volatils par distillation
 35 moléculaire,
 BDG désigne le butyldiglycol,
 DEG désigne le diéthylèneglycol
 DPG désigne le dipropylèneglycol
 Pe indique le point d'ébullition
 40 Pf indique le point de fusion.

TABLEAU 1 - Composés II

Ex	ROH		R ₁ — CH — CH ₂ (III)			Catalyseur		θ° en C	Caractéristiques			
	R	Poids	Mole	P ₁	Poids (g)	Mole	Nature		P _e en °C / P _{mm} Hg	P _f en °C	meq/g I _{OH}	
1	C ₈ H ₁₇	271	2,1	C ₁₆ H ₃₃ -O-CH ₂ -	238,5	0,8	MeONa (1)	13,5	150	160/10 ⁻³	35	2,3
2	C ₁₂ H ₂₅	558	3	C ₁₂ H ₂₅ -O-CH ₂ -	242	1	MeONa	17	150	165/10 ⁻³	41	2,4
3	C ₁₆ H ₃₃	485	2	iso C ₈ H ₁₇ -O-CH ₂ -	186	1	MeONa	4,8	150	160-185/5.10 ⁻²	13	2,2
4	iso C ₁₆ H ₃₃	435,5	1,8	"	111,5	0,6	MeONa	10,2	150	165/5.10 ⁻²	<-10	
5	C ₁₆ H ₃₃	726	3	C ₁₂ H ₂₅ -O-CH ₂ -	242	1	MeONa	17	140	210/10 ⁻³	41	

TABLEAU 2 - COMPOSES II

Ex	ROH		RI — CH — CH ₂ O		(III)	Catalyseur		θ en. C	Caractéristiques			
	R	Poids Mole	R _i	Poids(g)		Mole	Nature		Poids(g)	P _e en °C / P mmhg	P _f en °C	I OH meq/g
6	C ₄ H ₈	370	5	C ₈ H ₁₇	156	1	Na	1	100	98/10 ⁻²		
7	C ₁₀ H ₂₁	474	3	C ₁₀ H ₂₁	184	1	t. Bu k	10	150	165/5.10 ⁻²	46	
8	C ₈ H ₁₇	390	3	C ₁₆ H ₃₃	268	1	MeONa	8,5	150	193-205/8.10 ⁻²	49	
9	iso C ₈ H ₁₇	390	3	C ₁₆ H ₃₃	268	1	MeONa	8,5	145	190/5.10 ⁻²	24	2,4
10	C ₁₀ H ₂₁	711	4,5	C ₁₄ H ₂₉	360	1,5	MeONa	12,8	140	190/5.10 ⁻²	50	2,4
11	C ₁₂ H ₂₅	558	3	C ₁₂ H ₂₅	212	1	MeONa	8,5	145	190-205/10 ⁻¹	59	2,5
12	C ₁₂ H ₂₅	279	1,5	C ₁₆ H ₃₃	135	0,5	MeONa	4,5	145	210-215/10 ⁻³	58	
13	C ₁₄ H ₂₉	642	3	C ₁₄ H ₂₉	240	1	MeONa	8,5	145	245/3.10 ⁻¹	69	2
14	iso C ₁₆ H ₃₃	363	1,5	C ₁₂ H ₂₅	106	0,5	MeONa	8,5	150	200/10 ⁻³		
15	C ₁₈ H ₃₇	648	2,4	C ₁₀ H ₂₁	147	0,8	MeONa	8,5	150			2,2
16	C ₁₆ H ₃₃	435,5	1,8	C ₁₆ H ₃₃	162	0,6	MeONa	5	145	250/10 ⁻³		
17	iso C ₁₆ H ₃₃	290	1,2	C ₁₆ H ₃₃	107	0,4	MeONa	12	145	187/10 ⁻³		

TABLEAU 3 - Composés I

EX	COMPOSE II			EPOXYDE			n	CATALYSEUR		°C	HYDROLYSE	
	Ex	Q (g)	moles	Nom	Q (g)	moles		Nature	Q (g)		catalyseur	solvant
1A	1	107	0,25	TBGE	260	2	8	MeONa	4	150	acide sulfopalmique 1,5%	-
2A	2	107	0,25	Ep1	115,5	1,25	5	BF ₃	0,7	70	-	BDG
3A	3	95,5	0,2	Ep1	55,5	0,6	3	BF ₃	0,4	75	-	DPG
3B	3	30,8	0,07	Ep1	32,5	0,35	5	BF ₃	0,15	75	-	"
3C	3	110	0,25	Ep1	185	2	8	BF ₃	1,2	75	-	"
3D	3	110	0,25	Ep1 glycidol	185 74	2 1	8 4	BF ₃ MeONa	1,2 0,2	75 150	-	"
4A	4	34,2	0,08	TBGE	31,2	0,24	3	t-BuOK	6	150	acide sulfopalmique 2,5%	-
5A	5	48,4	0,1	Ep1	57,5	0,6	6	SnCl ₄	0,54	100	-	-
5B	5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	-	MeOH
6A	6	34,5	0,15	TBGE	78	0,6	4	MeONa	3	155	acide sulfopalmique 2,5%	-

alcoolyse
saponification

TABLEAU 3 composés I (suite)

TABLEAU 3

COMPOSE I (suite)

EX	COMPOSE II			EPOXYDE			n	CATALYSEUR		°C	HYDROLYSE		
	EX	Q (g)	moles	nom	Q (g)	moles		nature	(g)		catalyseur	solvant	alcoolysé saponification
7A	7	102,5	0,3	Ep1	111	1,2	4	BF ₃	0,6	75	-	DPG	alcoolysé
8A	8	99,5	0,25	Ep1	115,5	1,25	5	BF ₃	0,6	70	-	"	"
8B	8	67,5	0,17	Ep1	157,3	1,7	10	BF ₃	1,3	70	-	"	"
9A	9	21,3	0,05	Ep1	13,8	0,15	3	BF ₃	0,1	75	-	DEG	"
9B	9	17	0,04	Ep1	18,5	0,2	5	BF ₃	0,1	75	-	DPG	"
9C	9	42,5	0,1	Ep1	74	0,8	8	BF ₃	0,5	75	-	DPG	"
9D	9	42,5	0,1	Ep1 glycidol	74 51,8	0,8 0,7	8 7	BF ₃ NaONa	0,5 0,3	75 150	-	"	"
10A	10	159	0,4	Ep1	74	0,8	2	BF ₃	0,6	55	-	DEG	saponif.
10B	10	119,5	0,3	Ep1	111	1,2	4	BF ₃	0,6	55	-	BDG	"
10C	10	79	0,2	Ep1	92,5	1	5	BF ₃	0,5	75	-	DPG	alcoolysé
10D	10	99,5	0,25	Ep1	162	1,75	7	BF ₃	1	55	-	DPG	saponif.
10E	10	59,2	0,15	Ep1	111	1,2	8	BF ₃	0,7	75	-	"	alcoolysé
10F	10	99,5	0,25	Ep1	208	2,25	9	BF ₃	1,2	55	-	DPG	saponif.
10G	10	79,5	0,2	Ep1	185	2	10	SnCl ₄	2,5	100	-	"	"
10H	10	119,5	0,3	Ep1	333	3,6	12	BF ₃	1,8	55	-	DPG	alcoolysé

TABLEAU 3 - Composés I (suite)

EX	COMPOSE II		EPOXYDE			n	CATALYSEUR		°C	HYDROLYSE		
	EX	Q(g)	Moles	Nom	Q(g)	Moles	nature	Q(g)		catalyseur avant	alcoolyse	saponification
11A	11	119,5	0,3	Ep1	138,7	1,5	BF ₃	0,8	70	-	DPG	alcoolyse
12A	12	90,8	0,2	Ep1	111	1,2	BF ₃	0,6	70	-	"	"
13A	13	45,5	0,1	Ep1	55,5	0,6	BF ₃	0,4	75	-	DPG	"
14A	14	25	0,055	Ep1	30,6	0,33	BF ₃	0,2	75	-	"	"
15A	15	59	0,13	Ep1	72,2	0,78	BF ₃	0,4	55	-	"	saponif.
16A	16	76,5	0,15	TBC8	78	0,6	MeONa	2,4	150	ac. sulf. palmique 2,5%	-	-
17A	17	49,5	0,1	Ep1	62,5	0,7	BF ₃	0,5	60	-	DPG	alcoolyse

TABLEAU IV

EX	PROPRIETES PHYSIQUES DES COMPOSES I			
	ASPECT	Pt de Trouble	SOLUBILITES huile de vaseline	EAU
1A	Pâte brun foncé	> 100%		D
2A	Huile brune	82%	S	D
3A	Huile jaune	67%	S	I
3B	Huile brune	88%	L	D
3C	Pâte brun clair	> 100%	peu S	D
3D	Pâte brun clair	> 100%	I	S
4A	Huile noire	61%		I
5A	Pâte molle ambrée	> 100%		D
5B	Pâte jaune claire			S
6A	Huile brune	70%	I	S
7A	Huile brune	80%	S	I
8A	Pâte brun clair	86%	peu S	D
8B	Pâte brune	> 100%	I	S
9A	Huile Brun clair	72%	S	I
9B	Huile Brun clair	87%	S	D
9C	Pâte jaune	> 100%	peu S	D
9D	Pâte ambrée	> 100%	I	S
10A	Huile Brun clair	(1%)	S	I
10B	Huile ambrée	74%	S	D
10C	Pâte brune	87%	S	D
10D	Pâte brune	93%	S	D
10E	Pâte brune	> 100%		D
10F	Pâte brun clair	> 100%	peu S	D
10G	Pâte brune	> 100%	I	D
10H	Pâte brune	> 100%	I	S
11A	Pâte brune			D
12A	Pâte brune	> 100%	S	D
13A	Pâte brun clair	94%	S	D

TABLEAU IV (Suite)

EX	PROPRIETES PHYSIQUES			
	ASPECT	Pt de Trouble	HUILE DE VASELINE	SOLUBILITES EAU
14A	Pâte brune	91 ±	S	D
15A	Pâte brune	93 ±	S	D
16A	Cire marron	100 ±		I
17A	Pâte brun clair	90 ±	peu S	D

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'utilisation des composés selon l'invention dans des formulations cosmétiques.

COMPOSITION 1

Base de maquillage H/E

- 5 huile de formule22 g

$$C_{15}H_{31}COOCH_2 - CHOH - CH_2 - O - CH_2 - \underset{\substack{| \\ C_2H_5}}{CH} - C_4H_9$$
- 10 Composé de l'exemple 3C de formule 7 g

$$C_{16}H_{33}O - \text{---} C_2H_3O - \text{---} C_2H_3O(CH_2OH)_n(H) \text{---} CH_2O - CH_2 - \underset{\substack{| \\ C_2H_5}}{CH} - C_4H_9$$

$$\bar{n} = 8$$
- Parfum et conservateurQS
 Eau déminéralisée stérileqsp 100g

COMPOSITION 2

Crème de nuit E/H

- 15 Myristate d'isopropyle40 g
 Composé de l'exemple 9B de formule10 g

$$C_4H_9 - \underset{\substack{| \\ C_2H_5}}{CH} - CH_2O - \text{---} C_2H_3O - \text{---} C_2H_3O(CH_2OH)_n(H) \text{---} C_{16}H_{33}$$

$$\bar{n} = 5$$
- 20 Parfum et conservateurQS
 Eau déminéralisée stérileqsp 100 g

COMPOSITION 3

Lait corporel H/E

- 25 Huile de vaseline Codex30 g
 Composé de l'exemple 8A de formule 7 g

$$C_8H_{17}O - \text{---} C_2H_3O - \text{---} C_2H_3O(CH_2OH)_n(H) \text{---} C_{16}H_{33}$$

$$\bar{n} = 5$$
- parfum et conservateurQS
 Eau déminéralisée stérileqsp 100g

COMPOSITION 4

Crème de soin H/E

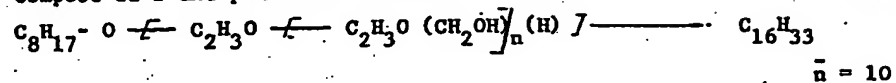
- 35 Huile d'amande douce40 g
 Composé de l'exemple 10D de formule;10 g

$$C_{10}H_{21}O - \text{---} C_2H_3O - \text{---} C_2H_3O(CH_2OH)_n(H) \text{---} C_{14}H_{29}$$

$$\bar{n} = 7$$
- Parfum et conservateurQS
 Eau déminéralisée stérileqsp 100 g

COMPOSITION 5Lotion démaquillante pour les yeux

Composé de l'exemple 8B de formule4 g



- 5 Hexylène glycol1 g
 Allantoïne0,05 g
 Dihydrogénophosphate de potassium0,1 g
 Hydrogénophosphate de dipotassium $3\text{H}_2\text{O}$ 0,4 g
 Ethyl mercurithiosalicylate de sodiumQS
 10 Eau déminéralisée stérileqsp 100g
 Parfum QS

COMPOSITION 6Composition humectante

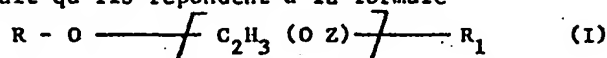
- 15 On mélange 2g de composé de l'exemple 10C à 5g d'une solution aqueuse à 3% de glycérol.
 Après homogénéisation pendant 30 minutes à l'aide d'un ultra-disperseur, on obtient une dispersion de sphérules.

COMPOSITION 7Composition antisolaire

- 20 On mélange intimement, à la température de 90°C, 4,8g de composés 13A et 3,2g de cholestérol.
 On ajoute ensuite 20 g d'une solution aqueuse à 4% d'acide para-aminobenzoïque polyoxyéthyléné à 25 moles d'oxyde d'éthylène.
 25 On laissé revenir le mélange à température ordinaire sous agitation, puis on ajoute à nouveau 72g de solution aqueuse à 4% d'acide para-aminobenzoïque à 25 moles d'oxyde d'éthylène.
 Après homogénéisation pendant 30 minutes à l'aide d'un ultra-disperseur; on obtient des petites sphérules dont la taille moyenne est voisine du micron.

REVENDIGATIONS

1. Mélange de composés tensio actifs non-ioniques, caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule

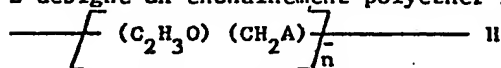


5 dans laquelle R désigne un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé comportant 4 à 20 atomes de carbone ;

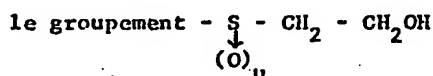
R₁ désigne (1) un radical alcoyle de préférence linéaire,
(2) un radical alcoxyméthyle linéaire ou ramifié,
(3) un radical alcényloxyméthyle,

10 les parties alcoyle ou alcényle de ces radicaux comportent de 4 à 20 atomes de carbone ;

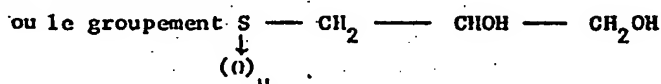
Z désigne un enchaînement polyéther répondant à la formule



15 dans laquelle n désigne une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et A désigne



20 dans lequel u désigne 0 ou 1



dans lequel u désigne 0 ou 1,

25 les radicaux R et R₁ comportant au total entre 12 et 38 atomes de carbone et les dérivés des composés ci-dessus résultant de la réaction d'oxyde d'éthylène ou de glycidol avec les groupements OH.

2. Mélange de composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les radicaux R sont choisis parmi les groupements butyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécyle,
30 éthyl-2 hexyle, hexyl-2 décyle et que les radicaux R₁ sont choisis parmi les groupements hexyle, octyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécyle, les radicaux alcoxyméthyle dérivés de ces groupements ou parmi les groupements éthyl-2 hexyloxyméthyle, hexyl-2 décyloxy-méthyle, octyl-2
35 dodécyloxyméthyle.

3. Composition destinée à être utilisée en cosmétique ou en pharmacie caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé tel que défini dans les revendications 1 et 2 comme agent tensio-actif.

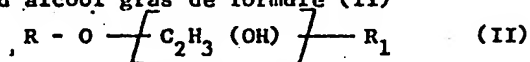
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus un ou plusieurs adjuvants utilisables en cosmétique et/ou en pharmacie choisis parmi les tensio-actifs non ioniques, anioniques cationiques ou amphotères, les huiles minérales, animales ou végétales, les résines anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les filtres solaires, les épaississants, les opacifiants, les conservateurs, les parfums, les colorants, les solvants alcooliques, les agents de modification du pH, les sels minéraux, les substances actives ayant une action au niveau du traitement, du soin ou de la protection de la peau et des cheveux.

10 5. Composition selon la revendication 3 se présentant sous forme de dispersion de vésicules lipidiques, dont la paroi est constituée d'au moins un composé tel que défini dans les revendications 1 et 2, pouvant véhiculer des substances actives en pharmacie ou cosmétique.

15 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les composés de formule I sont associés à des alcools ou des diols à longue chaîne, à des stérols et éventuellement des substances chargées positivement ou négativement.

7. Procédé de préparation des composés de formule (I) de la revendication 1, caractérisé par le fait :

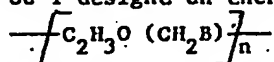
20 1) quel'on procède à une polyaddition de n moles d'épihalogénure ou de TBGE par mole d'alcool gras de formule (II)



où R et R₁ ont les significations indiquées dans la revendication 1 pour former un composé de formule (IV)

25 $R - O - \left[C_2H_3 OY \right] - R_1 \quad (IV)$

où Y désigne un enchaînement polyéther de formule :



où B désigne halogène ou tertibutoxy, n, R et R₁ ont les significations

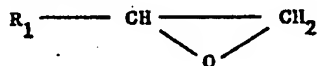
30 indiquées dans la revendication 1, et on fait réagir le thioéthanol

ou le thioglycérol avec le composé intermédiaire IV dans lequel

B désigne halogène, en présence de soude ou de potasse et d'un solvant ; les composés polythioéther polyhydroxylés étant éventuellement

oxydés avec de l'eau oxygénée en présence éventuelle d'acide lactique ou acétique.

8. Procédé de préparation selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'on procède dans un premier temps à la réaction d'un alcool de formule ROH avec un composé à groupement époxyde terminal de formule



10 dans lesquelles R et R_1 ont les significations indiquées ci-dessus en présence d'un catalyseur acide ou basique pour préparer le composé de formule II.

9. Procédé de préparation selon les revendications 7 ou 8, caractérisé par le fait que pour augmenter l'hydrophilie des composés de formule (I) de la revendication 1, on effectue une polyaddition d'oxyde d'éthylène ou de glycidol à un composé de formule I en présence d'un
15 catalyseur acide ou basique et éventuellement de solvants.

10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que dans la première étape on additionne l'épichlorohydrine ou le TBGE à l'alcool de formule (II) en présence d'un catalyseur acide de Lewis, à une température comprise entre 20 et 120°C en présence éventuellement de
20 solvant.

11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que dans la première étape on additionne le TBGE à l'alcool de formule (II) en présence d'un catalyseur alcalin à une température comprise entre 120 et 180°C.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.